

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 31/20

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 19 817 A 1

11

# Offenlegungsschrift 25 19 817

21

Aktenzeichen:

P 25 19 817.8

22

Anmeldetag:

3. 5. 75

43

Offenlegungstag:

11. 11. 76

30

Unionspriorität:

32

33

31

—

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4)

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Wunder, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6093 Flörsheim;  
Freudenberger, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Driedenbergen;  
Fernholz, Hans, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach

DT 25 19 817 A 1

Aktenzeichen: HOE 75/F 112

Datum: 2. Mai 1975

Dr. MA/cr

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4)

Gegenstand der Erfindung ist ein einstufiges, katalytisches Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) aus Maleinanhydrid, Maleinsäure oder Mischungen beider Verbindungen.

Butandiol-(1.4) dient z.B. als Vorprodukt zur Herstellung von Polyesterfasern; dabei wird Butandiol-(1.4) beispielsweise mit Terephthalsäure bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren zu Polybutylenterephthalat umgesetzt.

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) sind bereits bekannt. Neben einer Reihe älterer Synthesen z.B. auf Basis Acetylen-Formaldehyd oder 1.4-Dihalogenbutan wird neuerdings auch  $\gamma$ -Butyrolacton als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Butandiol-(1.4) beschrieben.

Dagegen sind bislang wirtschaftlich arbeitende, technisch verwertbare Verfahren zur direkten Herstellung von Butandiol-(1.4) aus Maleinanhydrid bzw. Maleinsäure nicht bekannt. Zwar gelingt es, Maleinanhydrid mit maximal 64 % Ausbeute in Butandiol(1.4) umzuwandeln, doch ist das dafür als Katalysator verwendete Raney-Cobalt nicht für den technischen Dauerbetrieb geeignet, weil es durch Maleinanhydrid und die intermediär z.T. gebildete Maleinsäure schon nach kurzer Zeit aufgelöst und irreversibel deaktiviert wird. Darüberhinaus erfordert die Umsetzung extrem hohe Drucke von ca. 800 bar und Temperaturen von etwa 275°C, bei denen das gebildete Diol bereits wieder unter starker Tetrahydrofuran- Bildung dehydratisiert wird.

609846/0974

Auch mit Nickelmolybdat- bzw. Nickelchromat-Katalysatoren, die in älteren Verfahren beschrieben werden, erhält man Butandiol-(1.4) aus Maleinanhydrid ebenfalls nur mit ca. 50 % Ausbeute neben großen Mengen an Tetrahydrofuran. Hierzu werden ebenfalls sehr hohe, technisch schwerer zu erreichende Drücke von ca. 800 bar benötigt. Auch diese Katalysatoren sind im Dauerbetrieb instabil und werden wie die für Esterhydrierungen bekannten Kupfer-Chromoxide von Säuren aufgelöst und deaktiviert. Dies gilt in gleicher Weise auch für reine Nickelkatalysatoren.

Mit anderen, als säurestabiler beschriebenen Katalysatoren, die z.B. Rhenium, Rhenium-Molybdän-Cobalt bzw. Nickel-Molybdän-Rhenium oder auch Nickel-Rhenium enthalten, kann Maleinanhydrid bzw. Maleinsäure dagegen nur zu maximal 9-14 % in Butandiol-(1.4) umgewandelt werden. Als Hauptprodukte bilden sich dabei mit zum Teil über 90 % Ausbeute Bernsteinsäure, Tetrahydrofuran und  $\gamma$ -Butyrolacton. Doch auch hier kommt es zur Auflösung vor allem der Nickel- bzw. Cobaltanteile der Katalysatoren. In anderen beschriebenen Fällen bildet sich mit Rhenium-Katalysatoren aus Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure sogar überhaupt kein Butandiol-(1.4), sondern nur Bernsteinsäure. Gleiches wird von Platin- und auch Rhodiumkatalysatoren angegeben. Mit Palladium, z.B. Pd/Kohle schließlich kann Maleinanhydrid nur zu  $\gamma$ -Butyrolacton hydriert werden oder die Umsetzung bleibt sogar schon auf der Stufe der Bernsteinsäure stehen.

Es wurde nun ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) gefunden, mit dem es gelingt, in einer Stufe Maleinanhydrid oder Maleinsäure oder deren Gemische mit ausgezeichneten Umsätzen und Ausbeuten bei gleichzeitig sehr guter Lebensdauer der Katalysatoren direkt zu Butandiol-(1.4) umzuwandeln.

Dies ist sehr überraschend, da nach dem Stand der Technik wie oben erwähnt einigermaßen passable Ausbeuten nur mit instabilen, für den technischen Dauerbetrieb absolut ungeeigneten Katalysatoren erreicht werden.

Stabilere Katalysatoren liefern, wenn überhaupt, dagegen nur sehr schlechte Ausbeuten an 1.4-Butandiol oder sogar nur Bernsteinsäure.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) aus Maleinanhydrid, Maleinsäure oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Maleinanhydrid, Maleinsäure oder deren Mischungen in einer Stufe in Gegenwart von Katalysatoren hydriert, die gleichzeitig Elemente der VII. Nebengruppe oder deren Verbindungen und Elemente der VIII. Nebengruppe oder deren Verbindungen oder Mischungen dieser Elemente und Verbindungen enthalten.

Das neue Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es praktisch keine Nebenprodukte wie Tetrahydrofuran,  $\gamma$ -Butyrolacton und Bernsteinsäure liefert und daß auch die an anderer Stelle bei Hydrierungen von Maleinanhydrid und Maleinsäure zu Tetrahydrofuran und  $\gamma$ -Butyrolacton beschriebene Bildung von n-Butanol unbedeutend ist.

Dadurch liegt ein technisch einfaches und auch sehr wirtschaftliches neues Verfahren zur Herstellung von 1.4-Butandiol vor, das auch mit keinerlei Abfallproblemen behaftet ist, wie sie vor allem bei den älteren Verfahren zur Herstellung von Butandiol (1.4) aus Dihalogenbutanen auftreten.

Die bei dem neuen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthalten sowohl Elemente oder Verbindungen von Elementen der VII. als auch der VIII. Nebengruppe des Periodensystems inklusive Mischungen von Elementen der einen Gruppe mit Verbindungen von Elementen der anderen Gruppe. Geeignet sind vor allem Mangan, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Vorzugsweise verwendet man Rhenium, Palladium und Platin.

Überraschend ist hierbei insbesondere die Tatsache, daß durch eine einfache Kombination von Elementen der VII. Nebengruppe bzw. deren Verbindungen mit Elementen der VIII. Nebengruppe bzw. deren Verbindungen eine Selektivität an Butandiol-(1.4) erreicht werden kann, wie sie mit den Elementen aus einer Gruppe allein oder deren Verbindungen, insbesondere mit Rhenium oder Palladium einzeln nicht erzielt wird.

Darüber hinaus war nicht zu erwarten, daß hierdurch praktisch quantitative Umsätze an Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure erzielt werden können, ohne daß die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren dabei merklich nachläßt. Die erfindungsgemäße Kombination der Elemente aus der VII. mit den Elementen der VIII. Nebengruppe, insbesondere Rhenium und Palladium und/oder deren Verbindungen, hat daher auch einen überraschend großen stabilisierenden Effekt und erhöht signifikant die Lebensdauer der Katalysatoren gegenüber den in der älteren Literatur beschriebenen. Dies ist für den technischen Dauerbetrieb von entscheidender Bedeutung und bedingt ebenfalls die Überlegenheit des neuen Verfahrens gegenüber den älteren.

Die Katalysatoren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen pulverförmig eingesetzt. Sie können aber auch tabletiert oder mit-ggf. als Träger dienenden-Inertmaterialien vermischt zum Einsatz gelangen.

Als Träger kommen beispielsweise in Frage: Siliciumdioxid, Titandioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Kohle, Thoriumoxid, Zirkonoxid, Siliciumcarbid, Spinnelle und Aluminiumoxid.

Für den Fall, daß geträgerte oder mit Inertmaterialien vermischte Katalysatoren verwendet werden, liegt die Menge der katalytisch aktiven Substanzen im allgemeinen zwischen 0,1 und 50 Gew.-% der Gesamtmasse des Katalysators. Die Menge der Inertmaterialien (Träger) liegt somit im allgemeinen zwischen 99,9 und 50 % der Gesamtmasse des Katalysators.

Das Verhältnis der Elemente der VIII.Nebengruppe zu denen der VII.Nebengruppe liegt zwischen 99 : 1 und 1 : 99, bevorzugt zwischen 10 : 1 und 1 : 10.

Die Katalysatoren können sowohl als Elemente wie auch als deren Verbindungen oder als Mischungen beider, gegebenenfalls zusammen mit Trägern, vorliegen. Demgemäß kann auch die Herstellung der Katalysatoren so erfolgen, daß man geeignete Verbindungen direkt einsetzt, ggf. auf Trägern, oder daß man diese Verbindungen mehr oder weniger weitgehend, ggf. bis zu den Elementen, reduziert.

Als Verbindungen kommen beispielsweise in Frage: die Oxide, Oxidhydrate, Carbonate, Nitrate, Boride, Carboxylate, wie z.B. Acetate, Propionate, Butyrate, Chelate von 1.3-Diketoverbindungen, z.B. Enolate wie Acetylacetonate, Benzoylacetonate, Acetessigesterverbindungen. Besonders geeignet sind die Carboxylate, Acetylacetonate, Oxide und Oxidhydrate. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen ist der Einsatz z.B. des Rheniums als Kaliumperrhenat oder Rheniumheptoxid und der Einsatz z.B. des Palladiums als Palladium-(II)-acetat oder -acetylacetonat besonders bevorzugt, zumal diese Produkte im Handel erhältlich sind.

Zur Herstellung beispielsweise von Palladium-Rhenium-Katalysatoren wird im allgemeinen eine Lösung eines Palladiumcarboxylats oder einer mit Carbonsäuren in Palladiumcarboxylat übergehenden Verbindung wie Palladiumoxidhydrat, Palladiumnitrat, Palladiumoxycarbonat oder eines Salzes einer 1.3-Diketoverbindung, wie Acetessigester oder Acetylaceton in einer wasserfreien oder wasserhaltigen Carbonsäure zusammen mit Perrheniumsäure oder ihren Salzen auf den Träger aufgebracht, und zwar durch Tränken, Tauchen oder Suspendieren des Trägers oder durch Aufsprühen. Statt eines Palladiumcarboxylats kann man auch eine Verbindung wählen, die mit der Carbonsäure in ein Palladiumcarboxylat übergeht, z.B. das Oxidhydrat, das Nitrat oder das Oxycarbonat des Palladiums. Die Carbonsäure wird dann durch

Trocknen bei höheren Temperaturen im Vakuum oder bei Normaldruck entfernt. Der Katalysator kann nun direkt eingesetzt werden, vorzugsweise wird er aber in der Gas- oder Flüssigphase bei Temperaturen von 15 bis 200°C mit Reduktionsmitteln behandelt.

Als Carbonsäure sind alle flüssigen, im Vakuum unzersetzt verdampfbaren aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Bevorzugt sind Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, insbesondere aber Essigsäure.

Die Lösungen der beiden zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Verbindungen, z.B. eines Palladiumsalzes und einer Rheniumverbindung, können getrennt auf die Träger aufgebracht werden. Vorteilhaft ist es jedoch, Palladium- und Rheniumverbindung gemeinsam in einer Carbonsäure zu lösen. Es ist aber auch möglich, zuerst eine der oben genannten Palladiumverbindungen auf den Träger aufzubringen und anschließend die Lösung einer Rheniumverbindung in einer Carbonsäure aufzuziehen. Die Träger können pulverförmig oder geformt sein, beispielsweise Granulate, Pellets, Tabletten, Strangpresslinge, Sattelnkörper, Ringe oder Wabenrohre.

Die Reduktion der Katalysatoren kann in flüssiger Phase, beispielsweise mit Hydrazinhydrat, durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, bei höheren Temperaturen, z.B. von 100-200°C in der Gasphase mit reduzierenden Dämpfen oder Gasen wie Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Äthylen, Propylen, Butenen verdünnt oder unverdünnt zu reduzieren. Als besonders günstig erwies sich eine anfänglich starke Verdünnung mit Inertgasen, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgasen und eine mit fortschreitender Reduktion erfolgende Steigerung der Konzentration des Reduktionsmittels, so daß die Reduktion beispielsweise in reinem Wasserstoff beendet wird. Die Reduktion kann sowohl in einer getrennten Vorrichtung wie auch in derselben Apparatur, die zur Umwandlung des Maleimhydrids und/oder der Maleinsäure in 1.4-Butandiol verwendet wird, erfolgen.

Die Katalysatoren können pyrophor sein. In diesen Fällen müssen sie entsprechend behandelt werden. Insbesondere in diesen Fällen ist eine Reduktion des Katalysators und die anschließende Umsetzung der Maleinsäure und/oder des Anhydrids in ein und derselben Apparatur von Vorteil.

Für den technischen Betrieb ist bei dem erfindungsgemäßen, einstufigen Direktverfahren weiter von großer Bedeutung, daß praktisch keine Bernsteinsäure gebildet wird, die auf Grund ihrer äußerst geringen Löslichkeit leicht ausfallen würde und damit zu Verstopfungen des Apparates führen bzw. eine weitere Verfahrensstufe nötig machen würde.

Zur optimalen Gestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrogenolyse der Einsatzprodukte Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure im allgemeinen bei erhöhten Drucken und Temperaturen vorgenommen.

Dabei liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen 50 und 300°C vorzugsweise im Bereich von 150-250°C.

Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen zwischen 50 und 500 bar. Bevorzugt ist der Bereich von 100-350 bar.

Der zur Hydrogenolyse des Maleinanhydrids oder der Maleinsäure eingesetzte Wasserstoff wird im allgemeinen in größerem stöchiometrischen Überschuß verwendet. Nicht umgesetzter Wasserstoff kann als Kreisgas in die Reaktion zurückgeführt werden.

Die Reaktion kann sowohl kontinuierlich wie diskontinuierlich ausgeführt werden. Der Wasserstoff kommt im allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Beimengungen von Inertgasen, z.B. Stickstoff, stören jedoch den Reaktionsablauf nicht.

Die Reaktionszeit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 8 Stunden. Z.B. beträgt sie etwa 3-6 Stunden, wenn diskontinuierlich im Autoklaven gearbeitet wird.

Pulverförmige Kontakte können nach Beendigung des Versuchs abfiltriert oder abzentrifugiert und erneut, ohne merkliche Aktivitätsverluste wieder verwendet werden.



Beim kontinuierlichen Arbeiten, z.B. in der Rieselfase, werden im allgemeinen tablettierte oder auf Trägern aufgebrachte Katalysatoren verwendet.

Bei der praktischen Ausführung der Reaktion können die für Hydrierungen bekannten Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, Tetrahydropyran oder andere cyclische oder offenkettige Aether, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Diäthyläther verwendet werden. Als Lösungsmittel eignen sich auch Polyalkylenglykoldialkyläther, z.B. Tetramethylenglykoldibutyläther, Tetramethylenglykoldipentyläther, Tetraäthylenglykoldimethyläther, Tetraäthylenglykoldiäthyläther und Diäthylenglykoldibutyläther oder Gemische dieser oder anderer Lösungsmittel. Bewährt haben sich insbesondere solche, deren Siedepunkte über 245°C liegen. Der Gehalt an Maleinsäure und/oder-anhydrid in der Ausgangslösung liegt dann im allgemeinen zwischen 5 und 60 %. Bewährt hat sich z.B. der Einsatz von Maleinanhydrid als 20-40 %ige Lösung in 1.4-Dioxan. Bei Maleinsäure ist auch Wasser als Lösungsmittel geeignet. Die zur Hydrierung benötigte Katalysatormenge liegt im allgemeinen bei 0,5 bis 25 % der Maleinanhydrid- oder Maleinsäure-Menge.

Als Einsatzprodukte können sowohl Maleinanhydrid, wie Maleinsäure und auch beliebige Mischungen beider verwendet werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt im allgemeinen durch fraktionierte Destillation.

Von den verschiedenen Verfahrensweisen hat sich z.B. bei der diskontinuierlichen Herstellung von Butandiol-(1.4) folgende Methode besonders bewährt:

Eine Lösung von Maleinanhydrid in 1.4-Dioxan wird zusammen mit dem Katalysator in einen Hochdruckautoklaven gegeben, Wasserstoff aufgepreßt und das Reaktionsgemisch erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird abgekühlt, der Katalysator abgetrennt und die Mischung fraktioniert destilliert.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens.

### Beispiel 1

Es werden 27 g Palladiumacetat und 4 g Rheniumheptoxid bei 80°C in 1200 ml Essigsäure gelöst, 100 g Kieselgur zugegeben, unter Rühren im Vakuum zur Trockene eingedampft und bei 200°C in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert.

0,5 Mol Maleinanhydrid (49 g) werden in 100 ml Dioxan gelöst. Die Lösung wird zusammen mit 5 g des pulverförmigen Kieselgur-Katalysators, der 10,6 % Palladium und 2,3 % Rhenium enthält, in einen 1-l-Schüttelautoklaven gegeben. Man preßt Wasserstoff auf, bis der Druck 215 bar erreicht hat und heizt rasch auf 225-230°C. Nach ca. 6 Stunden wird die Reaktion unterbrochen und das Reaktionsgemisch rasch abgekühlt. Nach Abtrennung des Katalysators erhält man 151,5 g einer wasserklaren, farblosen Reaktionslösung, die 27,9 % 1.4-Butandiol (42,2 g), entsprechend 93,8 % d.Th. enthält. Außer Butandiol-(1.4) und dem Lösungsmittel Dioxan lassen sich Wasser sowie gaschromatographisch noch kleinere Mengen an  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, n-Butanol, sowie titrimetrisch Spuren Bernsteinsäure nachweisen.

### Beispiel 2

Man löst 49 g Maleinanhydrid in 100 ml Dioxan. Die Lösung wird zusammen mit 5,9 g des in Beispiel 1 bereits benutzten, abfiltrierten, noch leicht feuchten Katalysators wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt. Man erhält 149,8 g einer wiederum farblosen, wasserklaren Lösung, die 28,2 % 1.4-Butandiol (42,3 g) enthält. Dies entspricht 93,9 % d.Th. Außer den in Beispiel 1 genannten weiteren Substanzen enthält das Reaktionsgemisch noch geringe Mengen eines Polyesters.

### Beispiel 3

Die berechnete Menge Platinacetat und Rheniumheptoxid werden bei 60°C als essigsäure Lösung mit Kieselgur versetzt, getrocknet und reduziert, wie in Beispiel 1 beschrieben ist.

Eine Lösung von 58 g Maleinsäure (0,5 Mol) in 200 ml Wasser wird zusammen mit 6 g des Kieselgur-Katalysators, der 10 % Platin u. 2,8 % Rhenium enthält, in einen 1-Liter-Stahlautoklaven gegeben. Man preßt Wasserstoff auf, bis der Druck 195 bar erreicht hat u. heizt rasch auf 230°C.

Nach ca. 3 1/2 Stunden Reaktionszeit werden nochmals 25 bar Wasserstoff zugegeben. Nach insgesamt 5 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, da keine weitere Wasserstoffaufnahme beobachtet werden kann. Man trennt den Katalysator mit einer Zentrifuge ab und gewinnt 255 g Reaktionslösung.

Die wasserklare, farblose Lösung enthält 16 % oder 40,8 g Butandiol-(1.4), entsprechend 90,9 % d.Th.

Außer Butandiol-(1.4) und Wasser enthält das Reaktionsgemisch noch 0,53 %  $\gamma$ -Butyrolacton, 0,6 % n-Butanol sowie kleinere Anteile an Tetrahydrofuran, Bernsteinsäure und Buttersäure.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung der gewünschten Menge des Katalysators werden Palladiumacetat, Rhodiumacetat und Rheniumheptoxid in den berechneten Mengen in Essigsäure gelöst, Alumosilikatpulver zugegeben und, wie in Beispiel 1, getrocknet und reduziert. 0,5 Mol Maleinanhydrid (49 g) werden in 100 g Tetrahydropyran (ca. 114 ml) gelöst. Man fügt 5,2 g des Kieselsäure-Tonerdekatalysators hinzu, der 8,3 % Palladium, 4,2 % Rhodium und 2,7 % Rhenium enthält und gibt die Mischung in einen 0,5 Liter Magnet-Hub-Rührautoklaven. Nach Aufpressen von 189 bar Wasserstoff heizt man rasch auf 220°C hoch und läßt insgesamt 4 1/2 Stunden reagieren. Nach dieser Zeit wird rasch abgekühlt, der Katalysator abgetrennt und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert.

Man erhält 147 g einer Lösung, die 26,9 % Butandiol-(1.4) (39,6g) enthalten. Das entspricht ca. 88 % d.Th.

#### Beispiel 5

Zur Herstellung des Katalysators werden 100 g Aktivkohle ( $810 \text{ m}^2/\text{g}$  BET,  $0,9 \text{ ml/g}$  Porenvolumen) mit einer Lösung von  $20 \text{ g Na}_2\text{PdCl}_4$  in  $86 \text{ ml}$  Wasser getränkt, unter Umrühren getrocknet, mit einer Lösung von  $4 \text{ g NaOH}$  in  $88 \text{ ml H}_2\text{O}$  getränkt und  $2 \text{ h}$  stehen gelassen. Anschließend wird chloridfrei gewaschen, auf ein Gewicht von  $150 \text{ g}$  getrocknet, mit einer Lösung von  $6 \text{ g Re}_2\text{O}_7$  in  $50 \text{ ml}$  Wasser getränkt, unter Rühren getrocknet und bei  $200^\circ\text{C}$  in Wasserstoff reduziert.

Man löst  $0,25 \text{ Mol}$  Maleinanhydrid ( $24 \text{ g}$ ) und  $0,25 \text{ Mol}$  Maleinsäure ( $29 \text{ g}$ ) in  $100 \text{ ml}$  leicht erwärmtem Dioxan. Zu dieser Mischung fügt man  $5 \text{ g}$  des Aktivkohlepulver-Katalysators hinzu, der  $4,1 \%$  Rhenium und  $8,2 \%$  Palladiumoxid enthält, und gibt das Gemisch in einen  $0,5\text{-Liter-Hochdruck-Schüttelautoklaven}$ .

Nach Aufpressen von  $170 \text{ bar}$  Wasserstoff heizt man auf  $232^\circ\text{C}$  und läßt  $3 \text{ Stunden}$  reagieren. Hierauf werden weitere  $40 \text{ bar}$  Wasserstoff nachdosiert und nach weiteren  $1,5 \text{ Stunden}$  das Reaktionsgemisch rasch abgekühlt. Der Katalysator wird abgetrennt.

Man erhält  $149,3 \text{ g}$  Reaktionslösung, die  $39,8 \text{ g}$  Butandiol-(1.4) enthalten.

#### Beispiel 6

Der in Beispiel 1 verwendete Kieselgur-Katalysator wird auf einer Tablettenpresse zu Tabletten von  $6 \text{ mm}$  Durchmesser bei  $2 \text{ mm}$  Dicke gepreßt.  $1 \text{ Liter}$  dieses Katalysators wird in einem ca.  $2 \text{ m}$  langen Edelstahl-Hochdruckreaktor von  $5,5 \text{ cm}$  Innendurchmesser eingebracht. Man spült die Apparatur mit Stickstoff und gibt dann langsam Wasserstoff hinzu, bis der Druck  $260 \text{ bar}$  erreicht hat. Gleichzeitig mit der Zugabe des Wasserstoffs am unteren Ende des Reaktors gibt man vom oberen Ende her eine  $32 \%$ ige-Lösung von Maleinanhydrid in Dioxan zu und läßt sie über den Kontakt rieseln. Sobald am unteren Ende des Reaktors Flüssigkeit austritt, wird langsam auf Betriebstemperatur von  $225^\circ\text{C}$  hochgeheizt, während weiterhin Wasserstoff mit einer Dosiergeschwindigkeit von ca.  $8 - 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  und Dioxan-Maleinanhydrid mit ca.  $150 \text{ g/h}$  zugegeben werden. Zwei Stunden nach Erreichen der Be-

triebstemperatur von 225°C wird in stündlichem Abstand das austretende Reaktionsgemisch analysiert. Man erhält pro Stunde ca. 1560 g Reaktionsmischung, die durchschnittlich 25-26 % Butandiol-(1.4) enthält. Dies entspricht ca. 85-90 % der theoretisch möglichen Ausbeute an 1.4-Butandiol. Nach 300 Betriebsstunden konnte noch kein Absinken der Leistung beobachtet werden.

#### Beispiel 7

Es werden 20 g Palladiumacetat, 10 g Iridiumacetat, 4 g Rheniumheptoxid in 600 ml Eisessig gelöst, dann werden 100 g Kieselgur eingerührt; die Mischung wird im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum bei 60°C getrocknet. Der getrocknete Katalysator wird in einer 40°C warmen, wässrigen Lösung von Natriumborhydrid reduziert, anschließend ausgewaschen und getrocknet. Er enthält 8,2 % Palladium, 4 % Iridium und 2,3 % Rhenium als Boride, wobei die Prozentangaben jedoch auf die Elemente bezogen sind.

5 g dieses Katalysators werden zusammen mit 0,5 Mol Maleinsäureanhydrid und 100 ml Dioxan in einen Autoklaven gegeben und, wie in Beispiel 1 angegeben, behandelt. Man erhält 148,1 g einer wasserklaren, farblosen Reaktionslösung, die 39,8 g Butandiol-(1.4) enthält.

#### Beispiel 8

Es werden 19,5 g Palladiumacetat, 7,7 g Rutheniumacetat und 3,3 g Rheniumheptoxid in 900 ml Essigsäure gelöst, 100 g Zirkonoxid eingerührt, im Rotationsverdampfer unter Vakuum getrocknet und bei 200°C in Wasserstoff reduziert.

Man löst 0,5 Mol Maleinsäure (58 g) in 100 ml warmem Dioxan. Hierzu fügt man 7,5 g eines Zirkonoxid-Katalysators, der 8,1 % Palladium, 2,5 % Ruthenium und 2,2 % Rhenium enthält, und gibt das Gemisch in einen 0,5 Liter Magnet-Hubrührautoklaven. Man preßt 178 bar Wasserstoff auf, heizt rasch auf 215°C und läßt 3 1/2 Stunden reagieren. Hierauf wird abgekühlt, entspannt und die Reaktionslösung analysiert. Man erhält nach Abfiltrieren des Katalysators 138 g Lösung, die 24,8 % oder 34,8 g Butandiol-

(1.4) enthalten, das entspricht ca.78 % d.Th.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es werden 27 g Palladiumacetat in 1200 g Eisessig bei 80°C gelöst, 100 g Kieselgur zugegeben und, wie in Beispiel 1, getrocknet und reduziert.

0,5 Mol Maleinsäure (149 g) werden in 100 ml Dioxan gelöst. Die Lösung wird zusammen mit 5 g des Kieselgur-Katalysators, der 10 % Palladium enthält, wie in Beispiel 1 angegeben umgesetzt. Man erhält 148,3 g einer leicht gelben Reaktionslösung, die nur 3,5 % (5,2 g) Butandiol-(1.4) enthält. Hauptprodukt der Reaktion ist hierbei  $\gamma$ -Butyrolacton, das in der Reaktionslösung mit 23,1 % vertreten ist.

#### Vergleichsbeispiel 2

Es werden 3,2 g Rheniumheptoxid in 400 ml Eisessig gelöst, 100 g Kieselgur eingerührt und, wie in Beispiel 1, getrocknet und reduziert.

Man verfährt wie in Vergleichsbeispiel 1, setzt aber anstelle des dort verwendeten Katalysators 5 g des  $\text{SiO}_2$ -Katalysators ein, der 2,3 % Rhenium enthält. Man erhält bei diesem Versuch 147,2 g einer Reaktionslösung, die nur Spuren (< 0,2 %) Butandiol-(1.4), 10,2 %  $\gamma$ -Butyrolacton, dafür aber größere Mengen an Bernsteinsäure, die z.T. ausfällt, enthält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1.4) aus Malein-anhydrid, Maleinsäure oder deren Mischungen, dadurch gekenn-zeichnet, daß man Maleinanhidrid, Maleinsäure oder deren Mischungen in einer Stufe in Gegenwart von Katalysatoren hydriert, die gleichzeitig Elemente der VII. Nebengruppe oder deren Verbindungen und Elemente der VIII. Nebengruppe oder deren Verbindungen oder Mischungen dieser Elemente und Verbindungen enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Mangan oder Rhenium oder deren Verbindungen sowie Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin oder deren Verbindungen enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Rhenium oder seine Verbindungen sowie Palladium und Platin oder deren Verbindungen enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Elemente der VII. oder VIII. Nebengruppe die Oxide, Oxid-Hydrate, Carboxylate, Chelate von 1.3-Diketoverbindungen, Nitrate, Carbonate oder Boride eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren auf einem Träger aufgebracht sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der katalytisch wirksamen Substanzen zwischen 0,1 und 50 Gewichtsprozent der Gesamtmasse des Katalysators beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Kohle, Titandioxid, Thoriumoxid, Zirkonoxid, Siliciumcarbid, Spinelle und Aluminiumoxide eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der aktiven Elemente der VII.Nebengruppe zu denen der VIII. Nebengruppe zwischen 99 : 1 und 1 : 99 liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 300°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck zwischen 50 und 500 bar liegt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Palladium-Rhenium-Katalysators, für die Synthese von Butandiol-(1.4) aus Maleinanhydrid, Maleinsäure oder deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine carbonsaure Lösung eines Palladiumcarboxylats oder einer in Gegenwart einer Carbonsäure in ein Carboxylat übergehenden Palladiumverbindung zusammen mit Perrheniumsäure oder ihren Salzen auf einen Träger aufbringt, die Carbonsäure durch Trocknen bei höheren Temperaturen im Vakuum oder bei Normaldruck entfernt und den Katalysator in der Gas- oder Flüssigphase bei Temperaturen von 15 bis 200°C mit Reaktionsmitteln behandelt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige, im Vakuum unzersetzt verdampfbare aliphatische Carbonsäure mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet.

609846/0974

ORIGINAL INSPECTED